

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 6 月 23 日 (23.06.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/056677 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C08L 67/02, 69/00 (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/018388
- (22) 国際出願日: 2004 年 12 月 9 日 (09.12.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2003-412119
2003 年 12 月 10 日 (10.12.2003) JP (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 旭化成ケミカルズ株式会社 (ASAHI KASEI CHEMICALS CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008440 東京都千代田区有楽町一丁目 1 番 2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 前川 知文 (MAEKAWA, Tomofumi) [JP/JP]; 〒2140023 神奈川県川崎市多摩区長尾 4-1 4-8 新珠マンション 304 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 浅村 皓, 外 (ASAMURA, Kiyoshi et al.); 〒1000004 東京都千代田区大手町 2 丁目 2 番 1 号 新大手町ビル 331 Tokyo (JP).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: 熱可塑性樹脂組成物

(57) Abstract: A thermoplastic resin composition which comprises (A) 1 to 99 parts by weight of polytrimethylene terephthalate and (B) 99 to 1 part by weight of a polycarbonate, wherein the ingredient (A) crystallization enthalpy, ΔH_{cc} , which is obtained when the thermoplastic resin composition is heated from 0°C at a rate of 20°C/min is 0 to 15 J/g.

(57) 要約: 本発明は、(A) ポリトリメチレンテレフタレート 1~99 重量部と (B) ポリカーボネート 99~1 重量部を含む熱可塑性樹脂組成物であって、該熱可塑性樹脂組成物を 0°C から 20°C/min の条件で昇温した時に得られる (A) 成分の結晶化エンタルピー ΔH_{cc} が 0~15 J/g である、上記熱可塑性樹脂組成物を提供するものである。



WO 2005/056677 A1

明 細 書

熱可塑性樹脂組成物

技術分野

- [0001] 本発明は、新規な熱可塑性樹脂組成物に関する。本発明は特に、極めて優れた機械物性、成形性を有するとともに、外観、耐衝撃性、耐熱性、高温剛性などに優れた熱可塑性樹脂組成物に関する、本発明の熱可塑性樹脂組成物は、例えば、自動車部品材料、電気電子材料、産業資材、工業材料、家庭用品などの成形材料として好適に使用することができる。

背景技術

- [0002] 一般に芳香族ポリエステルとポリカーボネートからなる樹脂組成物は産業界で広く使われている。中でも、ポリトリメチレンテレフタレートとポリカーボネートからなる樹脂組成物は外観、機械特性、耐熱性及び寸法特性に優れるため、自動車部品、電気・電子部品、建築部品および工業部品用材料として期待されている。中でも、特に自動車部品においては、その優れた外観、耐熱性から外装部品として期待されているが、近年当該分野において、耐熱性に対する要求がさらに厳しくなっている。そのため、従来のポリトリメチレンテレフタレートとポリカーボネートからなる樹脂組成物では、例えば自動車のアウターハンドル、ルーフレッグ等の高温時の機械物性が要求される分野において、熱時物性が不足している。
- [0003] 例えば、湿熱疲労特性を改善させる目的で、ポリトリメチレンテレフタレートとポリカーボネートを含む樹脂組成物の溶融粘度安定性を規定した熱可塑性樹脂組成物が開示されている(特許文献1)。しかしながら、上記手法を用いても、依然として耐熱性や熱時剛性に関する要求特性を満たすに至っていない。また、湿熱疲労特性を改善させる目的で、ポリトリメチレンテレフタレート中に特定量のジプロピレングリコール成分を有することを特徴とするポリトリメチレンテレフタレートとポリカーボネートを含む樹脂組成物が開示されている(特許文献2)。しかしながら、上記手段を用いても、耐熱性や熱時物性は依然として改善されない。

特許文献1:特開2002-265771号公報

特許文献2:特開2002-275369号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0004] 本発明の目的は、極めて優れた機械物性、成形性を有するとともに、外観、耐衝撃性、耐熱性、熱時剛性などに優れ、例えば、自動車部品材料、電気電子材料、産業資材、工業材料、家庭用品などの成形材料として好適に使用することができる熱可塑性樹脂組成物を提供することである。

課題を解決するための手段

[0005] 本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、(A)ポリトリメチレンテレフタレートと(B)ポリカーボネートからなる樹脂組成物及び樹脂成形品の昇温時の結晶化エンタルピー ΔH_{cc} が特定の範囲に存在する場合に、該成形体が外観、機械物性、耐衝撃性、成形性に加え、耐熱性及び熱時剛性に優れることを見出し、本発明を完成するに至った。また、中でも特に降温時の結晶化温度が特定範囲に存在する場合、耐熱性に関して著しい効果を発現することを見出し、本発明を完成するに至った。

[0006] すなわち本発明の構成は、下記の通りである。

1. (A)ポリトリメチレンテレフタレート1〜99重量部と(B)ポリカーボネート99〜1重量部を含む熱可塑性樹脂組成物であって、下記式(I)によって算出される、該熱可塑性樹脂組成物を0℃から20℃/minの条件で昇温した時に得られる(A)成分の結晶化エンタルピー ΔH_{cc} が0〜15J/gである、上記熱可塑性樹脂組成物:

DSCを用いて測定された結晶化ピーク面積 ΔH (J/g) / 熱可塑性樹脂組成物の全重量に対する(A)成分含有率(重量%) $\times 100 = \Delta H_{cc}$ (J/g) ……(I)。

2. 該熱可塑性樹脂組成物を270℃の溶融状態から−20℃/minの条件で降温した時に得られる結晶化温度 T_c が145℃以上である、請求項1に記載の熱可塑性樹脂組成物。

3. 該熱可塑性樹脂組成物を270℃の溶融状態から−20℃/minの条件で降温した時に得られる結晶化温度 T_c が175℃以上である、請求項1に記載の熱可塑性樹脂組成物。

4. (A)成分1〜50重量部と(B)成分99〜50重量部を含む熱可塑性樹脂組成物である、請求項1〜3のいずれか1項に記載の熱可塑性樹脂組成物。

5. (A)成分50〜99重量部と(B)成分50〜1重量部を含む(D)樹脂組成物2〜99重量部と、(B)成分98〜1重量部を((D)成分+(B)成分=100重量部)の条件で、溶融混練することにより得られる、請求項1〜4のいずれか1項に記載の熱可塑性樹脂組成物。

6. 該熱可塑性樹脂組成物は更に、(B)成分100重量部に対して0.1〜100重量部である(C)ポリアルキレンテレフタレート樹脂(ポリトリメチレンテレフタレートを除く)を含み、そして、

(A)成分及び(C)成分の結晶化エンタルピー ΔH_{cc} を求めるために、上記式(I)に代えて下記式(II)を用いる、請求項1〜4のいずれか1項に記載の熱可塑性樹脂組成物:

DSCを用いて測定された結晶化ピーク面積 $\Delta H(J/g)$ /(熱可塑性樹脂組成物の全量に対する(A)成分含有率(重量%)と(C)成分含有率(重量%)の和) $\times 100 = \Delta H_{cc}(J/g) \cdots (II)$ 。

7. (C)成分がポリエチレンテレフタレート樹脂及び/又はポリブチレンテレフタレート樹脂である、請求項6記載の熱可塑性樹脂組成物。

8. 請求項1〜7のいずれか1項に記載の熱可塑性樹脂組成物を成形してなることを特徴とする樹脂成形品。

9. 下記式(III)あるいは(IV)によって算出される、該樹脂成形品を0℃から20℃/minの条件で昇温した時に得られる(A)成分あるいは(A)成分及び(C)成分の結晶化エンタルピー ΔH_{cc} が0〜15J/gである、請求項8に記載の樹脂成形品:

DSCを用いて測定された結晶化ピーク面積 $\Delta H(J/g)$ /樹脂成形品の全重量に対する(A)成分含有率(重量%) $\times 100 = \Delta H_{cc}(J/g) \cdots (III)$

DSCを用いて測定された結晶化ピーク面積 $\Delta H(J/g)$ /(樹脂成形品の全重量に対する(A)成分含有率(重量%)と(C)成分含有率(重量%)の和) $\times 100 = \Delta H_{cc}(J/g) \cdots (IV)$ 。

10. 該樹脂成形品を270℃の溶融状態から−20℃/minの条件で降温した時に得

られる結晶化温度 T_c が 145°C 以上である、請求項9に記載の樹脂成形品。

11. 該樹脂成形品を 270°C の熔融状態から $-20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の条件で降温した時に得られる結晶化速度 T_c が 175°C 以上である、請求項9に記載の樹脂成形品。

12. 請求項1〜7のいずれか1項に記載の熱可塑性樹脂組成物の製造方法であって、(A)成分50〜99重量部と(B)成分50〜1重量部を含む(D)樹脂組成物2〜99重量部と(B)成分98〜1重量部を((D)成分 + (B)成分 = 100重量部)の条件で、熔融混練することを含む、上記方法

13. 請求項8〜11のいずれか1項に記載の樹脂成形品の成形方法であって、(A)成分50〜99重量部と(B)成分50〜1重量部を含む(D)樹脂組成物2〜99重量部と(B)成分98〜1重量部を((D)成分 + (B)成分 = 100重量部)の条件で、ドライブレンドすること、及び、続いてドライブレンド物を成形加工することを含む、上記方法である。

発明の効果

[0007] 本発明の熱可塑性樹脂組成物は、従来の熱可塑性樹脂組成物と比較し、極めて優れた機械物性、成形性を有するとともに、外観、耐衝撃性、耐熱性、熱時剛性などに優れるという顕著な効果を有する。

発明を実施するための最良の形態

[0008] 本発明における(A)ポリトリメチレンテレフタレート(以下、PTTと略称することがある。)とは、酸成分としてテレフタル酸を用い、グリコール成分としてトリメチレングリコールを用いたポリエステルポリマーを示している。本発明においてトリメチレングリコールとしては、1, 3-プロパンジオール、1, 2-プロパンジオール、1, 1-プロパンジオール、2, 2-プロパンジオール、及びこれらの混合物からなる群から選ばれるが、安定性の観点から1, 3-プロパンジオールが特に好ましい。

[0009] このほかに、本発明の目的を損なわない範囲で、酸成分として、テレフタル酸以外の芳香族ジカルボン酸、例えばフタル酸、イソフタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸、ジフェニルメタンジカルボン酸、ジフェニルケトンジカルボン酸、ジフェニルスルホンジカルボン酸等;コハク酸、アジピン酸、セバシン酸等の脂肪族ジカ

ルボン酸；シクロヘキサンジカルボン酸等の脂環族ジカルボン酸； ε -オキシカプロン酸、ヒドロキシ安息香酸、ヒドロキシエトキシ安息香酸等のオキシジカルボン酸を一部用いて共重合することができる。また、グリコール成分として、エチレングリコール、テトラメチレングリコール、ペンタメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、オクタメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサンジメタノール、キシリレングリコール、ジエチレングリコール、ポリオキシアルキレングリコール、ハイドロキノンなどを一部用いて共重合することができる。共重合する場合の共重合成分の量は、本発明の目的を損なわない範囲であれば特に制限はないが、通常酸成分の20モル%以下、あるいはグリコール成分の20モル%以下であることが好ましい。

[0010] また、上述のポリエステル成分に分岐成分、例えばトリカルバリル酸、トリメシン酸、トリメリット酸等の、三官能または四官能のエステル形成能を持つ酸またはグリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリトリットなどの三官能または四官能のエステル形成能を持つアルコールを共重合してもよい。その場合にそれらは全ジカルボン酸成分の1.0モル%以下、好ましくは、0.5モル%以下、さらに好ましくは、0.3モル%以下であってもよい。更に、これら共重合成分を2種類以上組み合わせて使用しても構わない。

[0011] 本発明に用いられるPTTの製造方法は、特に限定されるものではない。例えば、特開昭51-140992号公報、特開平5-262862号公報、特開平8-311177号公報等に記載されている方法によって、テレフタル酸またはそのエステル形成性誘導体（例えばジメチルエステル、モノメチルエステル等の低級アルキルエステル）とトリメチレングリコールまたはそのエステル形成性誘導体とを、触媒の存在下、好適な温度・時間で加熱反応させ、更に得られるテレフタル酸のグリコールエステルを触媒の存在下、好適な温度・時間で所望の重合度まで重縮合反応させる方法が挙げられる。

[0012] 本発明に用いられるPTTの極限粘度 $[\eta]$ は0.60dl/g〜1.50dl/gであることが機械特性、成形性、特に靱性面から好ましく、 $[\eta]$ が0.68dl/g〜1.40dl/gであることがより好ましい。さらに成形性、耐薬品性の観点から $[\eta]$ が0.75dl/g〜1.30dl/gであることが最も好ましい。

極限粘度 $[\eta]$ については、オストワルド粘度計を用い、35℃、o-クロロフェノール

中にPTTをPTT／溶液＝1.00g／dlになるように溶解させ、比粘度 η_{sp} を測定し、下記式により求めることができる。

$$[\eta] = 0.713 \times \eta_{sp} / C + 0.1086$$

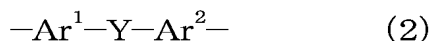
$$C = 1.00 \text{ g/dl}$$

[0013] また、本発明のポリリメチレンテレフタレートには必要に応じて、各種の添加剤、例えば、熱安定剤、消泡剤、整色剤、難燃剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、赤外線吸収剤、結晶核剤、蛍光増白剤、艶消し剤などを共重合、または混合する場合も含む。

[0014] 本発明の(B)ポリカーボネート樹脂(以下、PCと省略することもある)は、下記式(1)で表される繰り返し単位からなる主鎖を有するものである。

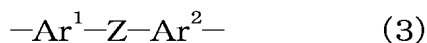


(式中、Arは、二価の芳香族残基であり、例えば、フェニレン、ナフチレン、ビフェニレン、ピリジレンや、下記式(2)で表される基が挙げられる。)



(式中、 Ar^1 及び Ar^2 はそれぞれアリーレン基であり、例えば、フェニレン、ナフチレン、ビフェニレン、ピリジレン等の基を表す。Yはアルキレン基または置換アルキレン基である。)

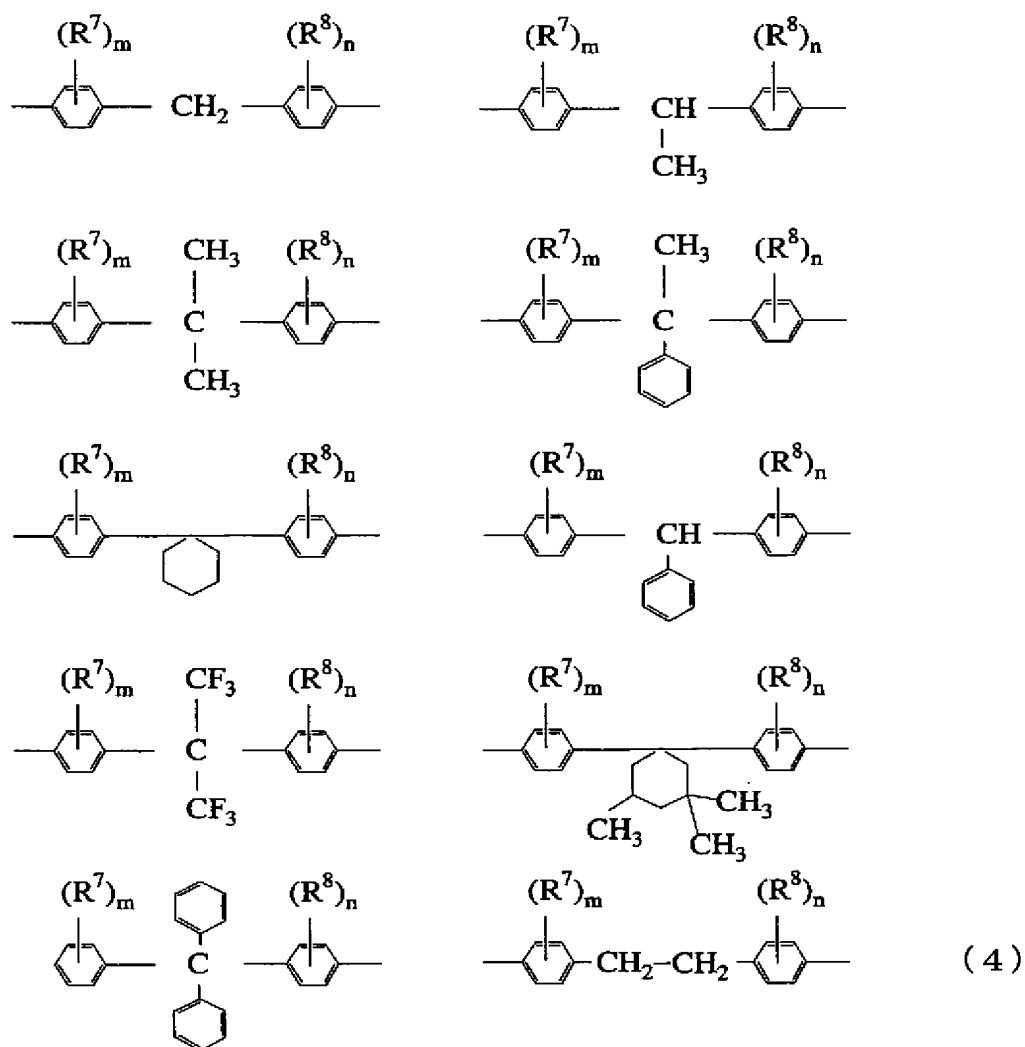
また、下記式(3)で示される二価の芳香族残基を共重合体成分として含有している場合も含む。



(式中 Ar^1 、 Ar^2 は式(2)と同じ。Zは単なる結合または $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CO}_2-$ 、 $-\text{CONR}^1-$ 等の二価の基である。ただし、 R^1 は、それぞれ独立に水素原子、炭素数1～6の低級アルキル基、炭素数5～10のシクロアルキル基または炭素数6～30のアリール基である。)

[0015] これら二価の芳香族残基の具体例としては下記式(4)で表されるもの等が挙げられる。

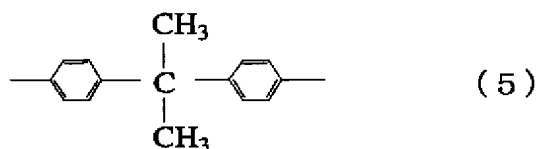
[化1]



(式中、 R^7 及び R^8 は、それぞれ独立に、水素、ハロゲン、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基、炭素数5～10のシクロアルキル基または炭素数6～30のアリール基である。 m 及び n は1～4の整数で、 m が2～4の場合には各 R^7 はそれぞれ同一でも異なるものであってもよいし、 n が2～4の場合は各 R^8 はそれぞれ同一でも異なるものであってもよい。)

[0016] これらの二価の芳香族残基の中でも、下記式(5)で表される基が好ましい一例である。

[化2]



特に、上記の式(5)で表される基をArとする繰り返し単位を85モル%以上(ポリカーボネート中の全モノマー単位を基準として)含むポリカーボネートが特に好ましい。また、本発明に用いることができるポリカーボネートは、三価以上の芳香族残基を共重合成分として含有している場合も含む。

[0017] ポリマー末端の分子構造は特に限定されないが、フェノール性水酸基、アリアルカーボネート基、アルキルカーボネート基から選ばれた1種以上の末端基を結合することができる。これらの中で、フェノール性水酸基、フェニルカーボネート基、p-tertブチルフェニルカーボネート基、p-クミルフェニルカーボネート等が末端構造として好ましい。フェノール性水酸基末端の全末端基数に対する割合は、特に限定されないが、よりすぐれた色調や機械的物性を得る観点からは、フェノール性水酸基末端の割合が全末端基数の20%以上であることが好ましく、20～80%の範囲にあることが更に好ましい。フェノール性水酸基末端の割合が全末端基数の80%を超えると、組成物の熔融時の熱安定性が若干低下する傾向にある。フェノール性水酸基末端の割合は、一般にNMRを用いて測定する方法(NMR法)や、チタンを用いて測定する方法(チタン法)や、UVもしくはIRを用いて測定する方法(UV法もしくはIR法)で求めることができる。

[0018] 本発明に使用されるポリカーボネート樹脂の重量平均分子量(Mw)は、耐衝撃性の点から5000以上であり、熔融流動性の点から200000以下の範囲にあることが好ましい。より好ましくは10000～60000であり、さらに好ましくは15000～40000であり、特に好ましくは18000～30000である。

重量平均分子量(Mw)の測定は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC)を用いて行い、測定条件は以下の通りである。すなわち、テトラヒドロフランを溶媒とし、ポリスチレンゲルを使用し、標準単分散ポリスチレンの構成曲線から下式による換算分子量校正曲線を用いて求められる。

$$M_{PC} = 0.3591 M_{PS}^{1.0388}$$

(式中、 M_{PC} はポリカーボネートの重量平均分子量、 M_{PS} はポリスチレンの重量平均分子量である。)

[0019] 本発明で用いられるポリカーボネート樹脂は、公知の方法で製造したものを使用することができる。例えば、芳香族ジヒドロキシ化合物とカーボネート前駆体と反応せしめる公知の方法で製造することが出来る。具体的には、芳香族ジヒドロキシ化合物とカーボネート前駆体(例えばホスゲン)を水酸化ナトリウム水溶液及び塩化メチレン溶媒の存在下に反応させる界面重合法(例えばホスゲン法)、芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステル(例えばジフェニルカーボネート)などを反応させるエステル交換法(溶融法)、ホスゲン法または溶融法で得られた結晶化カーボネートプレポリマーを固相重合する方法[特開平1-158033号公報(米国特許第4,948,871号明細書に対応)、特開平1-271426号公報、特開平3-68627号公報(米国特許第5,204,377号明細書に対応)]等の方法により製造されたものが用いられる。

[0020] 好ましいポリカーボネート樹脂としては、2価フェノール(芳香族ジヒドロキシ化合物)と炭酸ジエステルとからエステル交換法にて製造された実質的に塩素原子を含まないポリカーボネート樹脂があげられる。本発明では異なる構造や分子量の2種以上の異なるポリカーボネートを組み合わせて使用することも可能である。

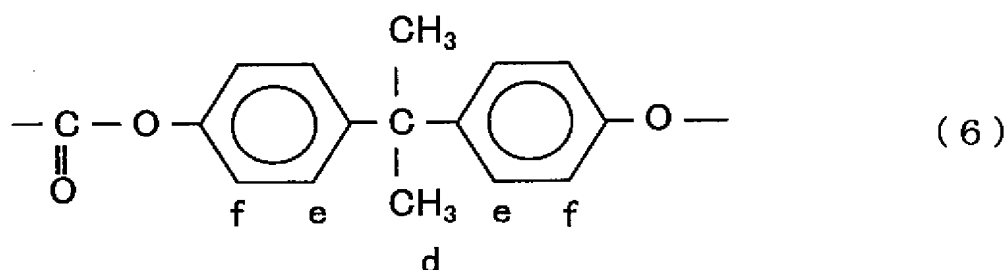
[0021] 本発明の熱可塑性樹脂組成物あるいは樹脂成形品を昇温した時に得られる(A)成分の結晶化エンタルピー ΔH_{cc} は、0-15J/gであることが必要である。耐熱性および熱時剛性の観点から結晶化エンタルピー ΔH_{cc} は0-10J/gであることが好ましく、0-5J/gであることが最も好ましい。

[0022] 昇温時の結晶化エンタルピー ΔH_{cc} (J/g)とは、該樹脂組成物あるいは該樹脂成形品5mgを示差走査熱量測定器(DSC:Differential Scanning Calorimeter)を使用して、窒素雰囲気下、0℃で3min保持した後、0℃から150℃まで20℃/minの昇温速度で加熱した際に発熱ピークとして現われる結晶化ピーク面積 ΔH (J/g)を樹脂組成物中或いは樹脂成形品中における(A)成分であるPTT含有率(重量%) n_{PTT} で割った数値である。

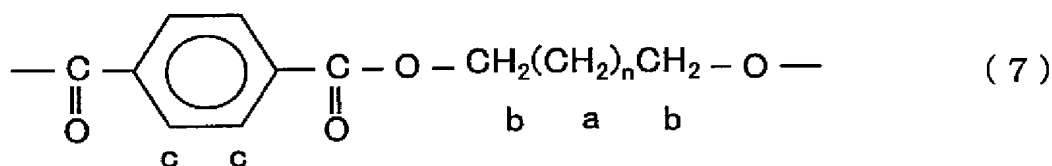
$$\Delta H_{cc} = \Delta H / n_{PTT} \times 100$$

PTT含有率(重量%)は、例えば該樹脂組成物100mgをHFIP:CDCl₃ = 1:1に溶解させ、不溶成分をMEMBRANE FILTER (1 μm、PTFE)で濾過するか、あるいは遠心分離機で不溶成分を沈殿させ取り除いた溶液を用いて、¹H-NMR測定を行い、PCのポジションeにおけるシグナル(4H分)とPTTのポジションcにおけるシグナル(4H分)の積分値を元に求めることが出来る。PCのポジションeとPTTのポジションcについては以下の式(6)及び(7)参照のこと。

[化3]



[化4]



[0023] なお、後述のように、樹脂組成物中にさらにポリトリメチレンテレフタレート以外のポリアルキレンテレフタレート樹脂が含まれる場合においては、結晶化エンタルピー ΔH_{cc} (J/g) は、(A)成分及びその他のポリアルキレンテレフタレート樹脂に関するものとして規定される。すなわち、そのような場合では、結晶化エンタルピー ΔH_{cc} (J/g) は、PTT及びその他のポリアルキレンテレフタレート樹脂の含有率(重量%)に基づいた数値であって、その数値が0〜15J/gであることが必要である。また、PTT及びその他のポリアルキレンテレフタレート樹脂の含有率(重量%)は、PTT単独の場合と同様に、¹H-NMR測定によるPCのポジションeのシグナル(4H分)とPTT及びその他のポリアルキレンテレフタレート樹脂のポジションcにおけるシグナル(4H分)の積

分値を元に求めることが出来る。

[0024] 本発明の熱可塑性樹脂組成物あるいは樹脂成形品は、降温時の結晶化温度 T_c が 145°C 以上であることが、耐熱性および熱時剛性の観点から好ましい。 160°C 以上であることがより好ましく、 175°C 以上であることさらに好ましく、 180°C 以上であることが最も好ましい。降温時の結晶化温度 T_c とは、 120°C 、5時間真空乾燥機で乾燥した該樹脂組成物あるいは樹脂成形品5mgを、示差走査熱量測定器を使用して、窒素雰囲気下、 30°C から 270°C まで $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の速度で昇温し、 270°C で2min保持した後、 270°C から 50°C まで $-20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の降温速度で冷却した際に発熱ピークとして現われる結晶化ピーク温度である。

[0025] さらに本発明の熱可塑性樹脂組成物は、昇温時の結晶化エンタルピーが前記範囲である(A)ポリトリメチレンテレフタレート1〜99重量部と(B)ポリカーボネート99〜1重量部からなる樹脂組成物である。耐熱性、熱時剛性および耐衝撃性の観点から(A)成分1〜50重量部に対して(B)成分99〜50重量部であることがより好ましく、(A)成分10〜50重量部に対して(B)成分90〜50重量部であることがさらに好ましく、(A)成分20〜50重量部に対して(B)成分80〜50重量部であることが最も好ましい。

[0026] また、(A)ポリトリメチレンテレフタレートと(B)ポリカーボネートは、両者の混練温度における溶融粘度が近いことが望ましい。また、剪断速度 100sec^{-1} におけるそれぞれの溶融粘度(単位;poise)を μ (A)及び μ (B)で表した場合、次の条件を満たすことが望ましい。

$$|\mu \text{ (A)} - \mu \text{ (B)}| \leq 18,000 \text{ (poise)}$$

この溶融粘度差は、(A)ポリトリメチレンテレフタレートと(B)ポリカーボネートに対する相溶化を進め、樹脂組成物の成形性および物性を発揮させるために望ましい範囲である。

[0027] また、本発明の熱可塑性樹脂組成物の製造方法は特に制限されるものではない。昇温時の結晶化エンタルピー ΔH_{cc} が $0 \sim 15\text{J/g}$ の範囲を示すような熱可塑性樹脂組成物、さらには降温時の結晶化温度 T_c が 145°C 以上を発現するような熱可塑性樹脂組成物の製造方法として、(A)ポリトリメチレンテレフタレート50〜99重量部と(B)ポリカーボネート1〜50重量部を含む樹脂組成物2〜99重量部に対して、(B)

ポリカーボネート98〜1重量部をドライブレンド後溶融混練する方法が好ましく用いられる。また、本発明の樹脂成形品の製造方法としては、(A)成分50〜99重量部と(B)成分1〜50重量部からなる樹脂組成物2〜99重量部に対して(B)ポリカーボネート98〜1重量部をドライブレンドする前段工程と当該工程で得られた混合物を成形加工する後段工程とを包含する方法が好ましく用いられる。上記製造方法で製造された樹脂成形体の耐熱性および熱時剛性に関する改善効果は著しい。

上記の樹脂成形体の製造方法における後段工程としての成形加工とは、公知の成形方法である。例えばプレス成形、射出成形、ガスアシスト射出成形、溶着成形、押出成形、吹込成形、フィルム成形、中空成形、多層成形、発泡成形が挙げられる。また、本発明の樹脂成形体は形状には特に制限されない。

[0028] 本発明の熱可塑性樹脂組成物は、第3成分としてポリトリメチレンテレフタレート樹脂以外の(C)ポリアルキレンテレフタレート樹脂を(B)成分100重量部に対して0.1〜100重量部含有することが、(1)該組成物の昇温時の結晶化エンタルピー ΔH_{cc} を0〜15J/gにする観点、(2)降温時の結晶化温度を145℃以上にする観点および成形品の耐熱性、熱時剛性の観点から好ましい。(B)成分100重量部に対して(C)成分0.3〜30重量部であることがさらに好ましく、(B)成分100重量部に対して(C)成分0.5〜10重量部であることが最も好ましい。

[0029] 好ましく用いられる(C)ポリアルキレンテレフタレート樹脂としては、ポリトリメチレンテレフタレート以外の、例えば、テレフタル酸とエチレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサジオール、1,9-ノナンジオール等の脂肪族ジオール成分とから得られるポリアルキレンテレフタレート樹脂が挙げられる。上記ポリアルキレンテレフタレート樹脂は単独で用いることもできるし、2種以上の混合物を用いることもできる。中でも、特にポリエチレンテレフタレート樹脂とポリブチレンテレフタレート樹脂は(A)ポリトリメチレンテレフタレートと(B)ポリカーボネートを含む樹脂組成物の降温時の結晶化温度を著しく高くさせる効果があり、より好ましく用いられる。

[0030] また、本発明の熱可塑性樹脂組成物および樹脂成形体には、本発明の目的を損なわない範囲で、剛性及び耐熱性の向上を目的として無機充填剤を配合したものも

含む。無機充填剤としては目的に応じて繊維状、粉粒状、板状の無機充填剤が用いられる。

繊維状無機充填剤としては、ガラス繊維、アスベスト繊維、カーボン繊維、シリカ繊維、シリカ・アルミナ繊維、ジルコニア繊維、窒化硼素繊維、窒化硅素繊維、硼素繊維、チタン酸カリウムウイスカー、ウォラストナイト、さらにステンレス、アルミニウム、チタン、銅、真鍮等の金属の繊維状物などの無機質繊維状物質があげられる。特に代表的な繊維状無機充填剤はガラス繊維およびカーボン繊維である。なおポリアミド、フッ素樹脂、アクリル樹脂などの高融点有機質繊維状物質も使用することができる。

一方、粉粒状無機充填剤としてはカーボンブラック、シリカ、石英粉末、ガラスビーズ、ガラス粉、硅酸カルシウム、硅酸アルミニウム、カオリン、クレー、硅藻土、のごとき硅酸塩、酸化鉄、酸化チタン、酸化亜鉛、アルミナのごとき金属の酸化物、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウムのごとき金属の炭酸塩、硫酸カルシウム、硫酸バリウムのごとき金属の硫酸塩、その他、炭化硅素、窒化硅素、窒化硼素、各種金属粉末が挙げられる。

又、板状無機充填剤としてはタルク、マイカ、ガラスフレーク、各種の金属箔等が挙げられる。

[0031] 本発明の無機充填剤はなにかんずく、ガラス繊維、ウォラストナイト、タルク、マイカ、カオリン、炭酸カルシウム、炭素繊維(CF)及びチタン酸カリウムウイスカーからなる群から選ばれた少なくとも一つの無機充填剤が好ましい。特に、機械的特性の補強効果という観点から、ガラス繊維が最も好ましく用いられる。

これらの無機充填剤は一種又は二種以上併用することができる。繊維状無機充填剤、特にガラス繊維と粒状及び／又は板状無機充填剤の併用は、機械的強度と寸法精度、電気的性質等を兼備する上で好ましい組み合わせである。

[0032] 本発明に用いられる繊維状無機充填剤の平均繊維長(以下、Lともいう)、平均繊維径(以下、dともいう)、アスペクト比(以下、 L/d ともいう)については特に限定されない。ガラス繊維の場合、平均繊維長(L)が50～10000 μm 、平均繊維径(d)が5～30 μm 、アスペクト比(L/d)が10～1000であることが高い機械的特性を発現するという観点から最も好ましい。また炭素繊維は、平均繊維長(L)が100～750 μm

、平均繊維径(d)が、3〜30 μm 、アスペクト比(L/d)が10〜100であるものが好ましく用いられる。さらに、ウォラストナイトは、平均繊維径は、3〜30 μm 、平均繊維長が10〜500 μm 、前記アスペクト比(L/d)が3〜100のものが好ましく用いられる。その他のタルク、マイカ、カオリン、炭酸カルシウム、チタン酸カリウムウィスカーは平均粒径が0.1〜100 μm のものが最も好ましく用いられる。

- [0033] 無機充填剤の樹脂組成物への添加量としては、(A)成分+(B)成分100重量部に対して、0〜150重量部が好ましく、0〜100重量部がより好ましく、0〜50重量部がより好ましい。(C)無機充填剤が150重量部を超える場合は、成形体表面の光沢が低くなる。

これらの無機充填剤は、特に表面処理を施したものが好ましく用いられる。表面処理としては公知のカップリング剤やフィルム形成剤を用いて行う。好ましく用いられるカップリング剤としては、シラン系カップリング剤、チタン系カップリング剤があげられる。これ等の化合物はあらかじめ表面処理又は収束処理を施して用いるか、又は材料調製の際同時に添加してもよい。

- [0034] シラン系カップリング剤としては、トリエトキシシラン、ビニルトリス(β -メトキシ-エトキシ)シラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 β -(1,1-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、N- α -(アミノエチル)- α -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル- α -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピル-トリス(2-メトキシ-エトキシ)シラン、N-メチル- α -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ビニルベンジル- α -アミノプロピルトリエトキシシラン、トリアミノプロピルトリメトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリメトキシシラン、3-4,5ジヒドロイミダゾールプロピルトリエトキシシラン、ヘキサメチルジシラザン、N,O-(ビストリメチルシリル)アミド、N,N-ビス(トリメチルシリル)ウレア等が挙げられる。

この中でも、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- α -(アミノエチル)- α -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 β -(1,1-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン等のアミノシランおよびエポキシシラン

が好ましく用いられる。

[0035] チタン系カップリング剤は、イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリドデシルベンゼンスルホニルチタネート、イソプロピルトリス(ジオクチルパイロホスフェイト)チタネート、テトライソプロピルビス(ジオクチルホスフェイト)チタネート、テトラオクチルビス(ジトリデシルホスファイト)チタネート、テトラ(1, 1-ジアリルオキシメチル-1-ブチル)ビス(ジトリデシル)ホスファイトチタネート、ビス(ジオクチルパイロホスフェイト)オキシアセテートチタネート、ビス(ジオクチルパイロホスフェイト)エチレンチタネート、イソプロピルトリオクタノイルチタネート、イソプロピルジメタクリルイソステアロイルチタネート、イソプロピルイソステアロイルジアクリルチタネート、イソプロピルトリ(ジオクチルホスフェイト)チタネート、イソプロピルトリクミルフェニルチタネート、イソプロピルトリ(N-アミドエチル、アミノエチル)チタネート、ジクミルフェニルオキシアセテートチタネート、ジイソステアロイルエチレンチタネート等が挙げられる。

[0036] フィルム形成剤としては、ウレタン系ポリマー、アクリル酸系ポリマー、無水マレイン酸とエチレン、スチレン、 α -メチルスチレン、ブタジエン、イソプレン、クロロプレン、2, 3-ジクロロブタジエン、1, 3-ペンタジエン、シクロオクタジエンなどの不飽和単量体とのコポリマー、エポキシ系ポリマー、ポリエステル系ポリマー、酢酸ビニル系ポリマー、ポリエーテル系ポリマーなどの重合体を挙げることが出来る。これらの中でも、エポキシ系ポリマー、ウレタン系ポリマー、アクリル酸系ポリマー、ブタジエン無水マレイン酸コポリマー、エチレン無水マレイン酸コポリマー、スチレン無水マレイン酸コポリマー、及び、これらの混合物が好ましく用いられる。

[0037] 更に、本発明の熱可塑性樹脂組成物及び樹脂成形体には衝撃特性の向上を目的として、衝撃性改良剤を添加することが可能である。

衝撃性改良剤としては、ゴム様のコア上に一つ以上のシェルをグラフトさせて構成されているコア-シェルポリマーが挙げられる。コアとなるゴム成分としては、ブタジエンゴム、ブタジエン-アクリル複合ゴム、アクリルゴム、アクリル-シリコン複合ゴム、イソプレンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、クロロプレンゴム、スチレン-プロプレングム、ニトリルゴム、エチレン-アクリルゴム、シリコンゴム、エピクロロヒドリンゴム、フッ素ゴムおよびこれらの不飽和結合部分に水素が添加した形のものを挙げることができる。一

方のシェル成分としては、ビニル芳香族化合物、シアン化ビニル、アクリル酸エステル、(メタ)アクリル酸およびこれらの共重合可能なビニル化合物を挙げることができる。ビニル芳香族化合物としては、スチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、アルコキシスチレン、ハロゲン化スチレン等を挙げることができる。また、アクリル酸エステルとしては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸オクチル等を挙げることができる。さらに、上記コア及び／またはシェルは架橋剤及び／またはグラフト剤として機能し得る多官能性化合物を含んでいることが好ましい。

[0038] オレフィンアクリレート、オレフィン-ジエンターポリマーのようなオレフィンを含有するコポリマーも衝撃性改良剤として使用することができる。オレフィンアクリレートコポリマーとしてはエチレン-エチルアクリレートコポリマーであるDPD-6169(Union Carbide社)が挙げられる。また、オレフィン-ジエンターポリマーとしては、エチレン-プロピレン-ジエン系ターポリマーであるEPYSN704(Copolymer Rubber Company社)が挙げられる。

[0039] また、ゴム質の各種ポリマーやコポリマーも衝撃性改良剤として用いることができる。例としては、ポリブタジエン、ポリイソプレン、ブタジエン-アクリル複合ゴム、アクリルゴム、アクリル-シリコン複合ゴムが挙げられる。

更に、スチレン含有ポリマーも衝撃性改良剤として好ましく用いられる。例としては、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン(ABS)、スチレン-アクリロニトリル(AS)、アクリロニトリル-ブタジエン、 α -メチルスチレン、スチレン-ブタジエン、スチレン-ブタジエン-スチレン(SBS)、スチレン-エチレン-ブチレン-スチレン、メタクリレート-ブタジエン-スチレン(MBS)、その他耐衝撃性のスチレン含有ポリマーが挙げられる。

[0040] その他衝撃性改良剤としては、各種エラストマー性物質、たとえば有機シリコンゴム、エラストマー性フルオロ炭化水素、ポリエステルエラストマー、ポリウレタンエラストマー、ポリエーテルアミドエラストマー、ランダムブロックポリシロキサン-ポリカーボネート、ランダムブロックポリシロキサン-ポリカーボネートコポリマー等が挙げられる。

[0041] 本発明の樹脂組成物あるいは樹脂成形体に、さらに成形性改良剤を添加するとより本発明の目的に合致した樹脂組成物あるいは樹脂成形体を得られる。成形性改

良剤としては、リン酸エステル類、亜リン酸エステル類、高級脂肪酸類、高級脂肪酸金属塩類、高級脂肪酸エステル類、高級脂肪酸アミド化合物類、ポリアルキレングリコールあるいはその末端変性物類、低分子量ポリエチレンあるいは酸化低分子量ポリエチレン類、置換ベンジリデンソルビトール類、ポリシロキサン類、カプロラクトン類が挙げられる。特に好ましいのは、(x)高級脂肪酸類、(y)高級脂肪酸金属塩類、(z)高級脂肪酸エステル類である。以下これら成形性改良剤について詳細に説明する。

[0042] (x) 高級脂肪酸類

高級脂肪酸類としては、高級飽和脂肪酸類、高級不飽和脂肪酸類あるいはこれらの混合物が好ましく用いられる。

(x-1) 高級飽和脂肪酸類

高級飽和脂肪酸類は、例えばカプリン酸、ウラデシル酸、ラウリン酸、トリデシル酸、ミリスチン酸、ペンタデシル酸、パルミチン酸、ヘプタデシル酸、ステアリン酸、ノナデカン酸、アラキン酸、ベヘン酸、リグノセリン酸、セロチン酸、ヘプタコサン酸、モンタン酸、メリシン酸、ラクセル酸など、あるいはこれらの混合物を挙げることができる。

(x-2) 高級不飽和脂肪酸類

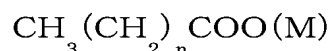
高級不飽和脂肪酸類としては、炭素数が6〜22の不飽和脂肪酸が好ましく用いられる。中でも、より好ましいものとしては、例えばウンデシレン酸、オレイン酸、エライジン酸、セトレイン酸、エルカ酸、ブラシジン酸、ソルビル酸、リノール酸、リノレン酸、アラキドン酸、ステアロール酸、2-ヘキサデセン酸、7-ヘキサデセン酸、9-ヘキサデセン酸、ガドレイン酸、ガドエライジン酸、11-エイコセン酸など、あるいはこれらの混合物を挙げることができる。

[0043] (y) 高級脂肪酸金属塩類

高級脂肪酸金属塩類としては、高級飽和脂肪酸金属塩類、高級不飽和脂肪酸金属塩類あるいはこれらの混合物が好ましく用いられる。

(y-1) 高級飽和脂肪酸金属塩類

高級飽和脂肪酸類は、下記一般式で示される。



ここで、 $n=8\sim 30$ であり、金属元素(M)が、元素周期律表の1A、2A、3A族元素、亜鉛、アルミニウムなどが好ましく用いられる。

中でも、より好ましいものとしては、例えばカプリン酸、ウラデシル酸、ラウリン酸、トリデシル酸、ミリスチン酸、ペンタデシル酸、パルミチン酸、ヘプタデシル酸、ステアリン酸、ノナデカン酸、アラキン酸、ベヘン酸、リグノセリン酸、セロチン酸、ヘプタコサン酸、モンタン酸、メリシン酸、ラクセル酸のリチウム塩、ナトリウム塩、マグネシウム塩、カルシウム塩、亜鉛塩、アルミニウム塩など、あるいはこれらの混合物を挙げることができる。

(y-2) 高級不飽和脂肪酸金属塩類

高級不飽和脂肪酸金属塩類としては、炭素数が6～22の不飽和脂肪酸と、元素周期律表の1A、2A、3A族元素、亜鉛、アルミニウムなどとの金属塩が好ましく用いられる。中でも、より好ましいものとしては、ウンデシレン酸、オレイン酸、エライジン酸、セトレイン酸、エルカ酸、ブラシジン酸、ソルビル酸、リノール酸、リノレン酸、アラキドン酸、ステアロール酸、2-ヘキサデセン酸、7-ヘキサデセン酸、9-ヘキサデセン酸、ガドレイン酸、ガドエライジン酸、11-エイコセン酸のリチウム塩、ナトリウム塩、マグネシウム塩、カルシウム塩、亜鉛塩、アルミニウム塩など、あるいはこれらの混合物を挙げることができる。

[0044] (z) 高級脂肪酸エステル類

本発明における高級脂肪酸エステル類は、高級アルコールと高級脂肪酸とのエステル、あるいは多価アルコールと高級脂肪酸とのエステル、あるいはこれらの混合物が好ましく用いられる。

(z-1) 高級アルコールと高級脂肪酸とのエステル類

高級アルコールと高級脂肪酸とのエステル類として、好ましいのは、炭素数8以上の脂肪族アルコールと炭素数8以上の高級脂肪酸とのエステル類である。好ましい高級脂肪酸エステル類としては、例えばラウリルラウレート、ラウリルミリステート、ラウリルパルミテート、ラウリルステアレート、ラウリルベヘネート、ラウリルリグノセレート、ラウリルメリセート、ミリスチルラウレート、ミリスチルミリステート、ミリスチルステアレート、ミリスチルベヘネート、ミリスチルリグノセレート、ミリスチルメリセート、パルミチルラウレー

ト、パルミチルミリステート、パルミチルステアレート、パルミチルベヘネート、パルミチルリグノセレート、パルミチルメリセート、ステアシルラウレート、ステアシルミリステート、ステアシルパルミテート、ステアシルステアレート、ステアシルベヘネート、ステアシルアラキネート、ステアシルリグノセレート、ステアシルメリセート、アイコシルラウレート、アイコシルパルミテート、アイコシルステアレート、アイコシルベヘネート、アイコシルリグノセレート、アイコシルメリセート、ベヘニルラウレート、ベヘニルミリステート、ベヘニルパルミテート、ベヘニルステアレート、ベヘニルベヘネート、ベヘニルアラキネート、ベヘニルメリセート、テトラコサニルラウレート、テトラコサニルパルミテート、テトラコサニルステアレート、テトラコサニルベヘネート、テトラコサニルリグノセレート、テトラコサニルセロテート、セロチニルステアレート、セロチニルベヘネート、セロチニルセロチネート、メリシルラウレート、メリシルステアレート、メリシルベヘネート、メリシルメリセートなど、あるいはこれらの混合物を挙げることができる。

[0045] (z-2) 多価アルコールと高級脂肪酸とのエステル類

多価アルコールと高級脂肪酸の部分エステル類は、多価アルコールとして、例えばグリセリン、1, 2, 3-ブタントリオール、1, 2, 3-ペンタントリオール、エリスリット、ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパン、マニトール、ソルビトールなどが好ましく用いられる。また高級脂肪酸としては、例えばカプリン酸、ウラデシル酸、ラウリン酸、トリデシル酸、ミリスチン酸、ペンタデシル酸、パルミチン酸、ヘプタデシル酸、ステアリン酸、ノナデカン酸、アラキシン酸、ベヘン酸、リグノセリン酸、セロチン酸、ヘプタコサン酸、モンタン酸、メリシン酸、ラクセル酸などが好ましく用いられる。

[0046] これら多価アルコールと高級脂肪酸とのエステル類は、モノエステル類、ジエステル類またはトリエステルのいずれであってもかまわない。より好ましいものとしては、例えばグリセリンモノラウレート、グリセリンモノミリステート、グリセリンモノステアレート、グリセリンモノベヘネート、グリセリンモノリグノセレート、グリセリンモノメリセートなどの高級脂肪酸モノグリセリド、ペンタエリスリトールモノまたはジラウレート、ペンタエリスリトールモノまたはジラウレート、ペンタエリスリトールモノまたはジミリステート、ペンタエリスリトールモノまたはジパルミテート、ペンタエリスリトールモノまたはジステアレート、ペンタエリスリトールモノまたはジベヘネート、ペンタエリスリトール

ーモノまたはジーリグノセレート、ペンタエリスリトールーモノまたはジーメリセートなどのペンタエリスリトールのモノまたはジ高級脂肪酸エステル、トリメチロールプロパンーモノまたはジーラウレート、トリメチロールプロパンーモノまたはジーミリステート、トリメチロールプロパンーモノまたはジーパルミテート、トリメチロールプロパンーモノまたはジーステアレート、トリメチロールプロパンーモノまたはジーベヘネート、トリメチロールプロパンーモノまたはジーリグノセレート、トリメチロールプロパンーモノまたはジーメリセートなどのトリメチロールプロパンのモノまたはジ高級脂肪酸エステルが挙げられる。

[0047] また、ソルビタンーモノ、ジまたはトリーラウレート、ソルビタンーモノ、ジまたはトリーミリステート、ソルビタンーモノ、ジまたはトリスステアレート、ソルビタンーモノ、ジまたはトリーベヘネート、ソルビタンーモノ、ジまたはトリーリグノセレート、ソルビタンーモノ、ジまたはトリーメリセートなどのソルビタンーモノ、ジ、またはトリ高級脂肪酸エステル、マンニタンーモノ、ジまたはトリーラウレート、マンニタンーモノ、ジまたはトリーミリステート、マンニタンーモノ、ジまたはトリーパルミテート、マンニタンーモノ、ジまたはトリスステアレート、マンニタンーモノ、ジまたはトリーベヘネート、マンニタンーモノ、ジまたはトリーリグノセレート、マンニタンーモノ、ジまたはトリーメリセレートなどのマンニタンーモノ、ジまたはトリー高級脂肪酸エステルなど、あるいはこれらの混合物を挙げることができる。

[0048] これら(x)高級脂肪酸類、(y)高級脂肪酸金属塩類、(z)高級脂肪酸エステル類の配合量は、本発明の熱可塑性樹脂組成物中のPTT100重量部に対して、0.001〜5重量部であることが好ましく、より好ましくは0.01〜3重量部である。前記の成形性改良剤の配合量が、0.001重量部未満の場合には、成形加工性が本発明の目的を達成するまでに向上せず好ましくない。また5重量部を越える場合には、成形品表面に、銀ぶくれを発生させたり、成形品の機械的物性を低下させる傾向にあるので好ましくない。

[0049] 本発明の熱可塑性樹脂組成物に、本発明の特徴および効果を損なわない範囲で必要に応じて他の樹脂または添加剤、例えば、酸化防止剤、難燃剤、可塑剤、難燃助剤、耐候(光)性改良剤、スリップ剤、各種着色剤等を添加してもかまわない。本発明の熱可塑性樹脂組成物は、各種成形加工性に優れるため、公知の成形方法

、例えばプレス成形、射出成形、ガスアシスト射出成形、溶着成形、押出成形、吹込成形、フィルム成形、中空成形、多層成形、発泡成形などを用いて良好に成形加工ができる。

[0050] (実施例)

以下実施例により本発明の効果を更に詳細に説明する。ただし本発明はこれらの例になんら限定されるものではない。なお、使用した熱可塑性樹脂およびその配合剤は下記のとおりである。

・PTT1:ポリトリメチレンテレフタレート樹脂。

極限粘度 $[\eta] = 1.10 \text{ dl/g}$ のポリトリメチレンテレフタレート

極限粘度 $[\eta]$ については、オストワルド粘度計を用い、 35°C 、 α -クロロフェノール中に(A)ポリトリメチレンテレフタレート樹脂が 1.00 g/dl になるように溶解させ、比粘度 η_{sp} を測定し、下記式により求めた。

$$[\eta] = 0.713 \times \eta_{\text{sp}} / C + 0.1086$$

$$C = 1.00 \text{ g/dl}$$

・PTT2:ポリトリメチレンテレフタレート樹脂

極限粘度 $[\eta] = 0.89 \text{ dl/g}$ のポリトリメチレンテレフタレート

・PET1:ポリエチレンテレフタレート樹脂;NEH-2050、ユニチカ社製

・PBT1:ポリブチレンテレフタレート樹脂;ジュラネックス2002、ウインテック社製

・PC1:ポリカーボネート樹脂;ユーピロンS-2000、三菱エンジニアリングプラスチックス社製

・GF1:ガラス繊維;T-187、日本電気硝子社製(エポキシ集束処理、繊維径 $13 \mu\text{m}$)

・MF1:タルク;MS-P、日本タルク社製

・MF2:タルク;マイクロエースL-1、日本タルク社製

・EL1:MBS;パラロイド EXL2602、呉羽化学社製

・S1:IRGAFOS168、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製

・S2:IRGANOX1098、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製

[0051] なお、以下の実施例、比較例において記載した樹脂成形品の物性評価は、以下の

ように行った。

1. 樹脂成形品の作成および物性

樹脂成形品は、射出成形機を用いて作成した。装置は日精樹脂(株)製FN3000、金型温度80℃に設定し、射出20秒、冷却20秒の射出成形条件で、樹脂成形品を得た。なお、シリンダー温度は255℃に設定した。

[0052] (1-1) 昇温時の結晶化エンタルピー ΔH_{cc} (J/g)

上記成形条件で成形したISOダンベル試験片(4mm厚)から5mgを切出し、示差走査熱量測定器(DSC)を使用して、0℃で3min保持した後、0℃から200℃まで20℃/minの昇温速度で加熱した際に発熱ピークとして現われる結晶化ピーク面積 ΔH (J/g)を樹脂成形品中におけるPTT含有率(重量%) n_{PTT} で割った数値を ΔH_{cc} (J/g)とした。PTTの代わりにPBTを用いた場合(比較例2)には、同様に結晶化ピーク面積 ΔH (J/g)を、PBT含有率(重量%) n_{PBT} で割った数値を ΔH_{cc} (J/g)とした。また、PTTとPETあるいはPTTとPBTを併用した場合(実施例7-14)は、結晶化ピーク面積 ΔH_{cc} (J/g)を、PTTとPETを含めた含有率(重量%) $n_{PTT+PET}$ あるいはPTTとPBTを含めた含有率(重量%) $n_{PTT+PBT}$ で割った数値を ΔH_{cc} とした。すなわち、結晶化エンタルピー ΔH_{cc} の計算式は以下の通りである。

$$\Delta H_{cc} = \Delta H / n \times 100 \quad (n = n_{PTT}, n_{PBT}, n_{PTT+PET}, n_{PTT+PBT})$$

[0053] PTT(及び/又は、PET、PBT)含有率(重量%)は、上記試験片100mgをHFIP: $CDCl_3$ = 1:1に溶解させ、不溶成分をMEMBRANE FILTER(1 μ m、PTFE)で濾過した後の溶液を用いて、 1H -NMR測定を行い、PCのシグナルc(4H分)とPTT(PBT、PET)のシグナルc(4H分)の積分値から求めた。

濾過して取り除いた不溶成分は真空乾燥後重量を測定し、PTT(PBT、PET)含有率を求める際に用いた。

[0054] (1-2) 降温時の結晶化温度 T_c (℃)

上記成形条件で成形したISOダンベル試験片(4mm厚)を1mm角の大きさに刻み、120℃、5時間真空乾燥機で乾燥した。その後、該成形品5mgを示差走査熱量測定器を使用して、窒素雰囲気下、30℃から270℃まで20℃/minの速度で昇温し、270℃で2min保持した後、270℃から50℃まで-20℃/minの降温速度で冷却し

た。前記冷却過程で出現する結晶化ピーク温度を結晶化温度 $T_c(^{\circ}\text{C})$ とした。

[0055] (1-3) 引張強度(MPa)

ISO 527-1に準じて測定した。

(1-4) 曲げ弾性率(GPa) (23°C 、 70°C)

ISO短冊試験片(4mm厚)を 23°C あるいは 70°C の温度で1時間保持した後、測定を行った。ISO 178に準じて測定した。

(1-5) ノッチ付きシャルピー衝撃強度(KJ/m^2)

ISO 179に準じて測定した。

(1-6) 荷重たわみ温度($^{\circ}\text{C}$)

ISO 75-1に準じて測定した。その際の荷重は0.46MPaとした。

[0056] (Blend)

PTT2、PC1、PBT1、GF1、MF1、EL1、S1、S2を下記の表1に示した配合比でドライブレンドし、2軸押出機(東芝機械(株)製:TEM58)を用いて熔融混練した。スクルー回転数300rpm、シリンダー温度 280°C (先端ノズル付近のポリマー温度は、 290°C であった)、押出速度150Kg/hr(滞留時間1分)、減圧度は0.04MPaで押出を行った。先端ノズルからストランド状にポリマーを排出し、水冷・カッティングを行いペレットとした。該ペレットを其々Blend1〜6とした。

[0057] [表1]

成分	各Blendの組成					
	Blend1	Blend2	Blend3	Blend4	Blend5	Blend6
PTT2 (重量%)	60	70	56	56	63	69
PBT1 (重量%)						1
PC1 (重量%)	39.4	29.4	23.4	23.4	26.4	30
GF1 (重量%)			20			
MF1 (重量%)				20		
EL1 (重量%)					10	
S1 (重量%)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
S2 (重量%)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2

[0058] (実施例1～6)

Blend1～6とPC1を120℃、5時間、除湿型乾燥機で乾燥した後、以下の表2に示した配合比でドライブレンドし、上記に示す射出成形方法で試験片を作成し、所定の方法で物性測定および解析を行った。

[0059] (実施例7～14、比較例1、2)

PTT1～PTT2、PET1、PBT1、PC1、GF1、MF1、MF2、EL1、S1、S2を以下の表2に示した配合比でドライブレンドし、2軸押出機(東芝機械(株)製:TEM58)を用いて熔融混練した。スクリー回転数300rpm、シリンダー温度280℃(先端ノズル付近のポリマー温度は、300℃であった)、押出速度150Kg/hr(滞留時間1分)、減圧度は0.04MPaで押出を行った。先端ノズルからストランド状にポリマーを排出し、水冷・カッティングを行いペレットとした。該ペレットを120℃で5時間、除湿型乾

燥機で乾燥した後、上記に示す射出成形方法で試験片を作成し、所定の方法で物性測定および解析を行った。

[0060] [表2]

成分	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	比較例1	比較例2
PTT1 (重量%)							29.7		27	29.7	26.5	26.5	26.5	24.5		
PTT2 (重量%)								29.7							30	
Blend1 (重量%)	50															
Blend2 (重量%)		43														
Blend3 (重量%)			48													
Blend4 (重量%)				48												
Blend5 (重量%)					46											
Blend6 (重量%)						43										
PC1 (重量%)	50	57	52	52	54	57	70	70	70	70	63	63	63	60	70	70
PBT1 (重量%)							0.3	0.3	3		0.3	0.3	0.3	0.3		30
PET1 (重量%)										0.3						
GF1 (重量%)											10					
MF1 (重量%)												10		10		
MF2 (重量%)													10			
EL1 (重量%)														5		
S1 (重量%)							0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
S2 (重量%)							0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
物性																
ΔH_{cc} (J / g)	4.1	3.8	3.8	3.5	3.5	0.5	1.2	0.9	0.6	0.4	1.1	0.8	0.6	0.9	17.2	0
T _c (°C)	189	191	191	192	188	190	182	183	184	194	183	183	184	183	141	188
引張強度 (Mpa)	64	64	84	69	62	65	64	64	64	66	85	69	70	62	64	63
曲げ弾性率	2.55	2.55	4.08	3.45	2.47	2.57	2.57	2.56	2.55	2.58	4.11	3.43	3.47	2.88	2.50	2.44
23°C (Gpa)	1.81	1.83	3.31	2.41	1.76	1.85	1.83	1.84	1.82	1.84	3.35	2.39	2.45	2.02	1.61	1.69
70°C (Gpa)	10.5	10.4	12.2	8.1	18.1	10.8	10.4	11.2	11.0	10.3	12.3	8.2	8.5	12.5	10.5	10.5
シャルピー衝撃強度 (kJ / m ²)	134	134	142	136	133	136	135	135	134	136	144	137	136	134	127	107
荷重たわみ温度 (°C)																
(0.46MPa)																

産業上の利用可能性

- [0061] 本発明により、極めて優れた機械物性、成形性を有するとともに、外観、耐衝撃性、耐熱性、熱時剛性などに優れた熱可塑性樹脂組成物を提供することが可能となった。自動車外装・外板部品、自動車内装部品、自動車アンダーフード部品、二輪車用部品、家具用部品、OA機器分野用品、電子電器用部品、工業用部品など、各種用途に求められている高性能化・高機能化という要求の解決にも大きく貢献できることが期待される。

請求の範囲

- [1] (A)ポリトリメチレンテレフタレート1〜99重量部と(B)ポリカーボネート99〜1重量部を含む熱可塑性樹脂組成物であって、下記式(I)によって算出される、該熱可塑性樹脂組成物を0℃から20℃/minの条件で昇温した時に得られる(A)成分の結晶化エンタルピー ΔH_{cc} が0〜15J/gである、上記熱可塑性樹脂組成物:
- DSCを用いて測定された結晶化ピーク面積 ΔH (J/g)/熱可塑性樹脂組成物の全重量に対する(A)成分含有率(重量%) $\times 100 = \Delta H_{cc}$ (J/g)・・・(I)。
- [2] 該熱可塑性樹脂組成物を270℃の熔融状態から−20℃/minの条件で降温した時に得られる結晶化温度 T_c が145℃以上である、請求項1に記載の熱可塑性樹脂組成物。
- [3] 該熱可塑性樹脂組成物を270℃の熔融状態から−20℃/minの条件で降温した時に得られる結晶化温度 T_c が175℃以上である、請求項1に記載の熱可塑性樹脂組成物。
- [4] (A)成分1〜50重量部と(B)成分99〜50重量部を含む熱可塑性樹脂組成物である、請求項1〜3のいずれか1項に記載の熱可塑性樹脂組成物。
- [5] (A)成分50〜99重量部と(B)成分50〜1重量部を含む(D)樹脂組成物2〜99重量部と、(B)成分98〜1重量部を((D)成分+(B)成分=100重量部)の条件で、熔融混練することにより得られる、請求項1〜4のいずれか1項に記載の熱可塑性樹脂組成物。
- [6] 該熱可塑性樹脂組成物は更に、(B)成分100重量部に対して0.1〜100重量部である(C)ポリアルキレンテレフタレート樹脂(ポリトリメチレンテレフタレートを除く)を含み、そして、
- (A)成分及び(C)成分の結晶化エンタルピー ΔH_{cc} を求めるために、上記式(I)に代えて下記式(II)を用いる、請求項1〜4のいずれか1項に記載の熱可塑性樹脂組成物:
- DSCを用いて測定された結晶化ピーク面積 ΔH (J/g)/(熱可塑性樹脂組成物の全量に対する(A)成分含有率(重量%)と(C)成分含有率(重量%)の和) $\times 100 = \Delta H_{cc}$ (J/g)・・・(II)。

- [7] (C)成分がポリエチレンテレフタレート樹脂及び／又はポリブチレンテレフタレート樹脂である、請求項6記載の熱可塑性樹脂組成物。
- [8] 請求項1〜7のいずれか1項に記載の熱可塑性樹脂組成物を成形してなることを特徴とする樹脂成形品。
- [9] 下記式(III)あるいは(IV)によって算出される、該樹脂成形品を0℃から20℃／minの条件で昇温した時に得られる(A)成分あるいは(A)成分及び(C)成分の結晶化エンタルピー ΔH_{cc} が0〜15J／gである、請求項8に記載の樹脂成形品：
- DSCを用いて測定された結晶化ピーク面積 ΔH (J／g)／樹脂成形品の全重量に対する(A)成分含有率(重量%) $\times 100 = \Delta H_{cc}$ (J／g)・・・(III)
- DSCを用いて測定された結晶化ピーク面積 ΔH (J／g)／(樹脂成形品の全重量に対する(A)成分含有率(重量%)と(C)成分含有率(重量%)の和) $\times 100 = \Delta H_{cc}$ (J／g)・・・(IV)。
- [10] 該樹脂成形品を270℃の熔融状態から−20℃／minの条件で降温した時に得られる結晶化温度 T_c が145℃以上である、請求項9に記載の樹脂成形品。
- [11] 該樹脂成形品を270℃の熔融状態から−20℃／minの条件で降温した時に得られる結晶化速度 T_c が175℃以上である、請求項9に記載の樹脂成形品。
- [12] 請求項1〜7のいずれか1項に記載の熱可塑性樹脂組成物の製造方法であって、(A)成分50〜99重量部と(B)成分50〜1重量部を含む(D)樹脂組成物2〜99重量部と(B)成分98〜1重量部を((D)成分+(B)成分=100重量部)の条件で、熔融混練することを含む、上記方法
- [13] 請求項8〜11のいずれか1項に記載の樹脂成形品の成形方法であって、(A)成分50〜99重量部と(B)成分50〜1重量部を含む(D)樹脂組成物2〜99重量部と(B)成分98〜1重量部を((D)成分+(B)成分=100重量部)の条件で、ドライブレンドすること、及び、続いてドライブレンド物を成形加工することを含む、上記方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/018388

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08L67/02, C08L69/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08L67/00-67/02, C08L69/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-2004 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-119365 A (Asahi Kasei Corp.), 23 April, 2003 (23.04.03), Claim 1 (Family: none)	1-13
A	JP 2003-119363 A (Asahi Kasei Corp.), 23 April, 2003 (23.04.03), Claim 1 (Family: none)	1-13

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
27 December, 2004 (27.12.04)

Date of mailing of the international search report
18 January, 2005 (18.01.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁷ C08L 67/02、C08L 69/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08L 67/00- 67/02、C08L 69/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-2004年
日本国公開実用新案公報 1971-2004年
日本国登録実用新案公報 1994-2004年
日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2003-119365 A (旭化成株式会社) 2003. 04. 23、【請求項1】 (ファミリーなし)	1-13
A	JP 2003-119363 A (旭化成株式会社) 2003. 04. 23、【請求項1】 (ファミリーなし)	1-13

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日
27. 12. 2004

国際調査報告の発送日
18. 1. 2005

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
森川 聡

4 J 9268

電話番号 03-3581-1101 内線 3456